### (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2002-258479 (P2002-258479A)

(43)公開日 平成14年9月11日(2002.9.11)

審查請求 等顧2001-61565(P2001-61565)	G 0 3 F C 0 8 F C 0 8 K C 0 8 L 未請求 請?	5/28 5/42 33/00 R項の数 6 人 0002202		(全 12 ]	2H0 2H0 4J0 4J1 <b>(頁) 最終</b>	9 6 0 2
	C08K C08L 未請求 請x	5/28 5/42 33/00 R項の数 6 人 0002202		(全 12 ]	4 J 0 4 J 1	0 2 0 0
	C08L 未請求 請求	5/42 33/00 R項の数 6 人 0002202		(全 12 ]	4 J 1	0 0
	未請求 請求	33/00 R項の数 6 人 0002202		(全 12 ]		
	未請求 請求	表項の数 6 人 0002202		(全 12 ]	頁) 最終	<b>頁に続く</b> 
	1	人 0002202		(全 12 ]	頁) 最終	頁に <b>続く</b> 
寺顧2001-61565( P2001-61565)	(71) 出顧		239			
		果尽吃1	化工業	株式会社		
平成13年3月6日(2001.3.6)		神奈川リ	県川崎1	市中原区中	中丸子150番	地
	(72)発明	者 三隅 )	<del>/</del>			
		神奈川県	県川崎i	市中原区中	中丸子150番	地 東
		京店化	工業株	式会社内		
	(72)発明	者 斉藤 気	宏二			
		神奈川」	県川崎i	市中原区中	中丸子150番	地 東
		京店化	工業株	式会社内		
	(74)代理	人 1000578	374			
		弁理士	曾我	道照	(外7名)	
					<b>= 4</b>	स्य १ <del>० व्यक्त</del>
¥	成13年3月6日(2001.3.6)	(72)発明 (72)発明	神奈川    (72)発明者 三隅 神奈川    京応化:   (72)発明者 斉藤 神奈川    京応化:   (72)発明者 斉藤 神奈川    京応化:   (74)代理人 1000578	で成13年3月6日(2001.3.6)   神奈川県川崎 (72)発明者 三隅 浩一神奈川県川崎 京応化工業株 (72)発明者 斉藤 宏二 神奈川県川崎 京応化工業株 (74)代理人 100057874	で成13年3月6日(2001.3.6) 神奈川県川崎市中原区で (72)発明者 三隅 浩一 神奈川県川崎市中原区で 京応化工業株式会社内 (72)発明者 斉藤 宏二 神奈川県川崎市中原区で 京応化工業株式会社内 (74)代理人 100057874	本成13年3月6日(2001.3.6) 神奈川県川崎市中原区中丸子150番 (72)発明者 三隅 浩一 神奈川県川崎市中原区中丸子150番 京応化工業株式会社内 (72)発明者 斉藤 宏二 神奈川県川崎市中原区中丸子150番 京応化工業株式会社内 (74)代理人 100057874

(54) 【発明の名称】 厚膜用ポジ型ホトレジスト組成物、ホトレジスト膜およびこれを用いたパンプ形成方法

### (57)【要約】

【課題】 基板との密着性、耐メッキ液性、現像性、基板からの剥離性に優れ、バンプ形成用材料として好適な厚膜形成に適するポジ型ホトレジスト組成物、ホトレジスト膜およびこれを用いたバンプ形成方法の提供。

【解決手段】 (A) アルカリ可溶性ノボラック樹脂、(B) アルカリ可溶性アクリル樹脂、(C) キノンジアジド基含有化合物を含有する厚さ  $5\sim100~\mu$ mの厚膜用ポジ型ホトレジスト組成物であり、(B) 成分が(b 1) エーテル結合を有する重合性化合物から誘導された構成単位  $30\sim90$  重量%、および(b 2) カルボキシル基を有する重合性化合物から誘導された構成単位  $50\sim2$  重量%を含有する。この組成物を基材上に塗布、乾燥してホトレジスト膜を得る。さらに該組成物を電子部品の基板上に塗布し、パターニングし、メッキ処理しバンプを形成する。

### 【特許讃求の範囲】

(A) アルカリ可溶性ノボラック樹脂、 【請求項1】 **(B) アルカリ可溶性アクリル樹脂、(C) キノンジア** ジド基含有化合物を含有する厚さ5~100μmの厚膜 用ポジ型ホトレジスト組成物において、前記(B)アル カリ可溶性アクリル樹脂が、(b1)エーテル結合を有 する重合性化合物から誘導された構成単位30~90重 畳%、および(b2)カルボキシル基を有する重合性化 合物から誘導された構成単位50~2重量%を含有する ことを特徴とする厚膜用ポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項2】 (A) アルカリ可溶性ノボラック樹脂 1 00重量部に対して、(B)アルカリ可溶性アクリル樹 脂5~50重量部および(C)キノンジアジド基含有化 合物5~100重量部を含有することを特徴とする請求 項1記載の厚膜用ポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項3】 (B) アルカリ可溶性アクリル樹脂の重 量平均分子量が10000~80000であることを 特徴とする請求項1記載の厚膜用ポジ型ホトレジスト組 成物。

【請求項4】 (C) キノンジアジド基含有化合物が下 記一般式(1)または(2)で表される化合物のキノン ジアジドスルホン酸エステルを含有することを特徴とす る請求項1記載の厚膜用ポジ型ホトレジスト組成物。

【化1】

(式中、R1、R2、R3、R4、R5、R6およびR7はそ れぞれ独立して水素原子、置換または無置換の炭素数1 ~5のアルキル基、置換または無置換の炭素数4~8の シクロアルキル基を示す)

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれか1項に記載 のポジ型ホトレジスト組成物を基材上に塗布、乾燥して 50 なる膜厚5~100μmのホトレジスト膜。

【請求項6】 電子部品の基板上に、請求項1ないし4 のいずれか1項に記載のポジ型ホトレジスト組成物を塗 布し、得られた塗膜に所定のパターンのマスクを介して 放射線照射し、現像し、次いでメッキ処理を行うことを 特徴とするバンプ形成方法。

2

### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、厚膜用ポジ型ホト レジスト組成物、ホトレジスト膜およびこれを用いたバ ンプ形成方法に関するものである。さらに詳しくは、本 発明は、回路基板の製造および半導体や電子部品の回路 基板への実装の際に行われるバンプ形成、配線形成、層 間絶縁層、回路保護膜、および精密部品加工・製造など のホトファブリケーションに好適なアルカリ現像可能な 厚膜用ポジ型ホトレジスト組成物に関するものである。

[0002]

【従来の技術】ホトファブリケーションとは、感光性樹 脂組成物を加工物表面に塗布し、ホトリソグラフィー技 術によって塗膜をパターニングし、これをマスクとして 化学エッチング、電解エッチングまたは電気メッキを主 体とするエレクトロフォーミング技術の単独、あるいは 組み合わせにより各種精密部品を製造する技術の総称で あり、現在の精密微細加工技術の主流となっている。近 年、電子機器のダウンサイジングに伴い、LSIの高集 積化およびASIC化が急激に進んでおり、LSIを電 子機器に搭載するための多ピン薄膜実装が求められ、T A B方式やフリップチップ方式によるベアチップ実装な どが注目されてきている。このような多ピン実装方法で は、接続用端子であるバンプと呼ばれる高さ20μm以 上の突起電極が、基板上に高精度に配置されることが必 要であり、今後、さらなるLSIの小型化に対応してバ ンプの髙精度化がより一層必要になってきている。ま た、上記接続用端子の形成を補助するため、再配線工程 を行ってチップと接続用端子間の配線を形成する場合も よく見ることができる。この場合5~20 μ m程度の膜 厚のレジストを用い、配線パターンを形成する。

【0003】このようなバンプを形成するときに使用さ れるバンプ形成用材料や、再配線材料として厚膜用ホト レジストが用いられる。厚膜用ホトレジストとは基板の 上におおむね5 μ m以上の膜厚を形成できるレジストを 意味する。この厚膜用ホトレジストに対する要求項目と しては、5μm以上の膜厚が形成できること、基板に対 する密着性を有すること、バンプを形成するためのメッ キを行う際に、耐メッキ液性およびメッキ液に対する良 好な濡れ性を有していること、メッキによって得られる 金属組成物がレジストパターンの形状に対応しているこ と、メッキ処理後には剥離液により容易に剥離されるこ と等である。また、メッキ技術の高度化により、複数回 のメッキ工程や、より厳しい条件でのメッキ工程が必要

になり、複数回のメッキ工程にも耐えられるような、メッキ工程そのものに対する耐性も求められている。

【0004】これに対し、従来の厚膜用ホトレジスト組成物では、上記の要求項目を満たすものはなかった。現像時に基板との密着性が乏しいと、バンプを形成するためのパターンサイズが微細化するにつれ、レジストパターンが現像時に基板から脱落する問題が生じる。また、耐メッキ液性が低いとメッキ液浸漬時や洗浄中にレジストパターンの変形や、ひび割れ等の問題が生じる。メッキによって得られる金属層がレジストパターンの形状に対応しなければ、膨れが生じる。

【0005】特開平10-207057号公報、特開2 000-39709号公報、特開2000-25020 8号公報には、パンプ形成用や配線形成用として用いら れる厚膜用ホトレジスト組成物が記載されている。しか し、これらは従来の厚膜用ホトレジスト組成物と同様、 現像後、メッキ処理により得られる金属層が膨らみ、良 好なパターンが得られなかった。また、メッキ工程その ものに対する耐性も低く、メッキ工程中や、メッキ処理 後の洗浄中のレジストに欠けやクラックが生じ、複数回 のメッキ工程を同じレジストパターンで行うのは困難で あった。また、従来の厚膜用ホトレジスト組成物では、 形成されたバンプが厚膜用レジストを押し退けるため に、バンプ膨れが生じ、バンプの矩形性が悪かった。ま た、バンプ膨れやレジストの寸法安定性の悪さから露光 時のマスク寸法と形成されたバンプの寸法には誤差が生 じ、安定したパンプの形成を行うことができなかった。

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の従来技術の課題を解決し、現像時の基板との密着性や耐メッキ液性が良好である上に、アルカリ現像液による現像性、レジスト未露光部の基板からの剥離性に優れ、メッキによる金属層の形状が矩形で且つ安定し、メッキ工程に対する耐性に優れる、バンプ形成用材料として好適な厚膜形成に適するポジ型ホトレジスト組成物、ホトレジスト膜およびこれを用いたバンプ形成方法を提供することにある。

# [0007]

[0006]

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、

(A) アルカリ可溶性ノボラック樹脂、(B) アルカリ 可溶性アクリル樹脂、(C) キノンジアジド基含有化合物を含有する厚さ  $5\sim100~\mu$ mの厚膜用ポジ型ホトレジスト組成物において、前記(B) アルカリ可溶性アクリル樹脂が、(b1)エーテル結合を有する重合性化合物から誘導された構成単位  $30\sim90$  重量%、および(b2)カルボキシル基を有する重合性化合物から誘導された構成単位  $50\sim2$  重量%を含有することを特徴とする厚膜用ポジ型ホトレジスト組成物である。請求項2の発明は、(A) アルカリ可溶性ノボラック樹脂 100 重量部に対して、(B) アルカリ可溶性アクリル樹脂 5

~50重量部および(C)キノンジアジド基含有化合物 5~100重量部を含有することを特徴とする請求項1記載の厚膜用ポジ型ホトレジスト組成物である。請求項3の発明は、(B)アルカリ可溶性アクリル樹脂の重量平均分子量が1000~80000であることを特徴とする請求項1記載の厚膜用ポジ型ホトレジスト組成物である。請求項4の発明は、(C)キノンジアジド基含有化合物が下記一般式(1)または(2)で表される化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルを含有することを特徴とする請求項1記載の厚膜用ポジ型ホトレジスト組成物である。

### [0008]

【化2】

【0009】(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ および $R_7$ はそれぞれ独立して水素原子、置換または無置換の炭素数  $1\sim5$ のアルキル基、置換または無置換の炭素数  $4\sim8$ のシクロアルキル基を示す)

請求項5の発明は、請求項1ないし4のいずれか1項に記載のポジ型ホトレジスト組成物を基材上に塗布、乾燥してなる膜厚5~100 $\mu$ mのホトレジスト膜である。請求項6の発明は、電子部品の基板上に、請求項1ないし4のいずれか1項に記載のポジ型ホトレジスト組成物を塗布し、得られた塗膜に所定のパターンのマスクを介して放射線照射し、現像し、次いでメッキ処理を行うことを特徴とするバンプ形成方法である。

# [0010]

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明 する。

(A)アルカリ可溶性ノボラック樹脂

本発明に用いられる(A)アルカリ可溶性ノボラック樹

脂は、例えばフェノール性水酸基を持つ芳香族化合物 (以下、単に「フェノール類」という) とアルデヒド類 とを酸触媒下で付加縮合させることにより得ることがで きる。この際使用されるフェノール類としては、例えば フェノール、oークレゾール、mークレゾール、pーク レゾール、oーエチルフェノール、mーエチルフェノー ル、p-エチルフェノール、o-ブチルフェノール、m ープチルフェノール、pープチルフェノール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレ ノール、2,6ーキシレノール、3,4ーキシレノー ル、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフ ェノール、3, 4, 5-トリメチルフェノール、p-フ ェニルフェノール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ヒ ドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、フロロ グリシノール、ヒドロキシジフェニル、ビスフェノール A、没食子酸、没食子酸エステル、 $\alpha$  -ナフトール、 $\beta$ ーナフトール等が挙げられる。またアルデヒド類として は、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、 フルフラール、ベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデ ヒド、アセトアルデヒド等が挙げられる。付加縮合反応 時の触媒として、特に限定されるものではないが例えば 酸触媒では、塩酸、硝酸、硫酸、蟻酸、蓚酸、酢酸等が 使用される。(A)アルカリ可溶性ノボラック樹脂の重 量平均分子量はとくに制限されないが、10000~5

0000が好ましい。 【OO11】(B)アルカリ可溶性アクリル樹脂 本発明に用いられる(B)アルカリ可溶性アクリル樹脂 は、(b1)エーテル結合を有する重合性化合物から誘 導された構成単位30~90重量%、および(b2)カ ルボキシル基を有する重合性化合物から誘導された構成 30 単位50~2重量%を含有することが必要である。エー テル結合を有する重合性化合物としては、2-メトキシ エチル(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレング リコール (メタ) アクリレート、3-メトキシブチル (メタ) アクリレート、エチルカルビトール (メタ) ア クリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メ タ) アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メ タ) アクリレート等のエーテル結合およびエステル結合 を有する (メタ) アクリル酸誘導体等のラジカル重合性 40 化合物を例示することができ、好ましくは、2-メトキ シエチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコー ルアクリレートである。これらの化合物は単独もしくは 2種以上組み合わせて使用できる。カルボキシル基を有 する重合性化合物としては、アクリル酸、メタクリル 酸、クロトン酸などのモノカルボン酸、マレイン酸、フ マル酸、イタコン酸などのジカルボン酸、2-メタクリ ロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキ シエチルマレイン酸、2-メタクリロイルオキシエチル フタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒド 50

ロフタル酸などのカルボキシル基およびエステル結合を 有するメタクリル酸誘導体等のラジカル重合性化合物を 例示することができ、好ましくは、アクリル酸、メタク リル酸である。これらの化合物は単独もしくは2種以上 組み合わせて使用できる。

【0012】(B)アルカリ可溶性アクリル樹脂中にお けるエーテル結合を有する重合性化合物の含有量は30 ~90重量%が好ましく、さらに好ましくは40~80 重量%がよい。90重量%を超えると(A)アルカリ可 溶性ノボラック樹脂溶液に対する相溶性が悪くなり、プ リベイク時にベナードセル(重力もしくは表面張力勾配 等によって塗膜表面に生じる不均一性を有する五~七角 形のネットワークパターン)が発生し均一なレジスト膜 が得られにくい傾向があり、30重量%未満ではメッキ 時にクラックが発生する傾向がある。また、(B)アル カリ可溶性アクリル樹脂中におけるカルボキシル基を有 する重合性化合物の含有量は、好ましくは2~50重量 %であり、さらに好ましくは5~40重量%がよい。2 重量%未満であると、アクリル樹脂のアルカリ溶解性が 低下し、十分な現像性が得られない。また剥離性が低下 し基板上にレジストが残膜する。50重量%を超える と、現像後の残膜率の低下や耐メッキ性が悪化する傾向 がある。

【0013】(B)アルカリ可溶性アクリル樹脂の重量 平均分子量は10.000~800.000、好ましく は30,000~500,000である。10,000 未満であるとレジスト膜が十分な強度を得られず、メッ キ時のプロファイルの膨れ、クラックの発生を引き起こ す傾向がある。800,000を超えると剥離性が低下 する。

【0014】さらに、(B)アルカリ可溶性アクリル樹 脂中には、物理的、化学的特性を適度にコントロールす る目的で他のラジカル重合性化合物を単量体として含む ことができる。ここで「他のラジカル重合性化合物」と は、前出の重合性化合物以外のラジカル重合性化合物の 意味である。この様なラジカル重合性化合物としては、 メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレ ート、ブチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アク リル酸アルキルエステル類;2-ヒドロキシエチル(メ タ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ) ア クリレートなどの(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキ ルエステル類;フェニル(メタ)アクリレート、ベンジ ル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸アリ ールエステル類;マレイン酸ジエチル、フマル酸ジブチ ルなどのジカルボン酸ジエステル類; スチレン、 $\alpha$  - +チルスチレンなどのビニル基含有芳香族化合物;酢酸ビ ニルなどのビニル基含有脂肪族化合物;ブタジエン、イ ソプレンなどの共役ジオレフィン類:アクリロニトリ ル、メタクリロニトリルなどのニトリル基含有重合性化 合物;塩化ビニル、塩化ビニリデンなどの塩素含有重合 性化合物:アクリルアミド、メタクリルアミドなどのア

8

ミド結合含有重合性化合物などを用いることができる。 これらの化合物は単独、もしくは2種以上組み合わせて 用いることができ、これらのうち特に、nーブチルアク リレート、ベンジルメタクリレート、メチルメタクリレ ートなどが好ましい。(B)アルカリ可溶性アクリル樹 脂中に占める他のラジカル重合性化合物は50重量%未 満が好ましく、より好ましくは40重量%未満である。 【0015】(B)アルカリ可溶性アクリル樹脂を合成 する際に用いられる重合溶媒としては、例えばエタノー ル、ジエチレングリコールなどのアルコール類;エチレ ングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコー ルモノメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメ チルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル 類:エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プ ロピレングリコールメチルエーテルアセテートなどの多 価アルコールのアルキルエーテルアセテート類;トルエ ン、キシレンなどの芳香族炭化水素類;アセトン、メチ ルイソブチルケトンなどのケトン類:酢酸エチル、酢酸 ブチルなどのエステル類等を用いることができる。これ 20 らのうち特に、多価アルコールのアルキルエーテル類、 多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類が好ま しい。(B)アルカリ可溶性アクリル樹脂を合成する際 に用いられる重合触媒としては、通常のラジカル重合開 始剤が使用でき、例えば2、2'-アゾビスイソブチロ ニトリルなどのアゾ化合物;ベンゾイルパーオキシド、 ジー t e r t ープチルパーオキシドなどの有機過酸化物 などが使用できる。

【0016】本発明の組成物において、この(B)成分は、前述の(A)成分100重量部に対し、5~50重量部、好ましくは10~40重量部の範囲で配合することが望ましい。配合量が5重量部未満では、メッキ時にレジストの浮き、クラックの発生など耐メッキ液性が低下し、50重量部を越えると、形成されるレジスト膜の強度が低下し、膨れなどにより鮮明なプロファイルが得られず解像度が低下する傾向が見られる。

【0017】 (C) キノンジアジド基含有化合物 (C) キノンジアジド基含有化合物としては、例えば (I) 2, 3, 4ートリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 4'ートリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 6ートリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4ートリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'ーテトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'ーテトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'ーテトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3', 4, 4', 6ーペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 4', 6ーペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 4', 5ーペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 4', 5', 6ーヘキサヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 3', 4, 4',

5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノンなどのポリヒド ロキシベンゾフェノン類、(II) ビス(2,4-ジヒド ロキシフェニル)メタン、ビス(2,3,4-トリヒド ロキシフェニル) メタン、2-(4-ヒドロキシフェニ ル) -2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2 - (2, 4-ジヒドロキシフェニル) -2- (2', 4'ージヒドロキシフェニル)プロパン、2-(2, 3. 4-トリヒドロキシフェニル) -2-(2', 3', 4'ートリヒドロキシフェニル)プロパン、4, 4'-{1-[4-[2-(4-ヒドロキシフェニル) -2-プロピル〕フェニル] エチリデン} ビスフェノー ル, 3, 3' -ジメチルー {1-[4-[2-(3-メ チルー4ーヒドロキシフェニル) -2-プロピル) フェ ニル] エチリデン ビスフェノールなどのビス [ (ポ リ) ヒドロキシフェニル] アルカン類、(III) トリス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス(4-ヒドロ キシ-3、5-ジメチルフェニル)-4-ヒドロキシフ ェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチ ルフェニル) -4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシー3, 5-ジメチルフェニル) -2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシー 2, 5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニル メタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェ ニル) -3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス (4- ヒドロキシ-3.5- ジメチルフェニル) -3.4-ジヒドロキシフェニルメタンなどのトリス (ヒドロ キシフェニル)メタン類またはそのメチル置換体、(IV) ビス (3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル) -3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロへ キシルー4-ヒドロキシフェニル) -2-ヒドロキシフ ェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロ キシフェニル) -4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス (5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフ ェニル) -2-ヒドロキシフェニルメタン, ビス (5-シクロヘキシルー4ーヒドロキシー2ーメチルフェニ ル) -3-ヒドロキシフェニルメタン、 ビス (5-シ クロヘキシルー4ーヒドロキシー2ーメチルフェニル) - 4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロへ キシルー2ーヒドロキシフェニル) -3-ヒドロキシフ ェニルメタン、 ビス(5-シクロヘキシルー4-ヒド ロキシー3-メチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニ ルメタン、ビス(5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ -3-メチルフェニル)-3-ヒドロキシフェニルメタ ン、 ビス (5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-3 ーメチルフェニル) -2-ヒドロキシフェニルメタン、 ビス (3-シクロヘキシル-2-ヒドロキシフェニル) -4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロへ キシルー2ーヒドロキシフェニル) -2-ヒドロキシフ ェニルメタン、 ビス (5-シクロヘキシル-2-ヒド ロキシー4-メチルフェニル) -2-ヒドロキシフェニ

10

ルメタン、ビス(5-シクロヘキシル-2-ヒドロキシ -4-メチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタ ンなどの、ビス(シクロヘキシルヒドロキシフェニル) (ヒドロキシフェニル) メタン類またはそのメチル置換 体、(V)フェノール、p-メトキシフェノール、ジメチ ルフェノール、ヒドロキノン、ナフトール、ピロカテコ ール、ピロガロール、ピロガロールモノメチルエーテ ル、ピロガロールー1、3-ジメチルエーテル、没食子 酸、アニリン、p-アミノジフェニルアミン、4,4' ージアミノベンゾフェノンなどの水酸基またはアミノ基 をもつ化合物、(VI)ノボラック、ピロガロールーアセト ン樹脂、p-ヒドロキシスチレンのホモポリマーまたは これと共重合しうるモノマーとの共重合体などとナフト キノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸またはナフ トキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸、オルト アントラキノンジアジドスルホン酸などのキノンジアジ ド基含有スルホン酸との完全エステル化合物、部分エス テル化合物、アミド化物または部分アミド化物などを挙 げることができる。

【0018】中でも好ましくは、下記一般式(1)または(2)で表される化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルを使用するのがよい。

[0019]

【化3】

【0020】(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  および $R_7$ はそれぞれ独立して水素原子、置換または無置換の炭素数  $1\sim5$ のアルキル基、置換または無置換の炭素数  $4\sim8$ のシクロアルキル基を示す)

【0021】とくに一般式(1)または(2)で表わされる化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルの中で 50

も、下記化学式(1)で表わされる化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルはより好ましく用いられる。

[0022]

【0023】ここで前記一般式(1)、(2)または化 学式(1)で表される化合物において、ナフトキノンー 1, 2-ジアジドースルホニル基は、4位または5位に スルホニル基が結合しているものが好ましい。これら化 合物は、組成物を溶液として使用する際に通常用いられ る溶剤によく溶解し、かつ被膜形成物質の(A)アルカ リ可溶性ノボラック型樹脂との相容性が良好であり、ポ ジ型ホトレジスト組成物の感光性成分として使用する と、高感度で画像コントラスト、断面形状に優れ、かつ 耐熱性にも優れる上、溶液として用いる場合に異物の発 生のない組成物を与える。なお、前記一般式(1)また は(2)で表される化合物のキノンジアジドスルホン酸 エステルは、一種用いてもよいし、二種以上を用いても 30 よい。この一般式(1)で表わされる化合物は、例えば 1-ヒドロキシー4-[1.1-ビス(4-ヒドロキシ フェニル)エチル]ベンゼンとナフトキノンー1、2-ジアジドースルホニルクロリドとをジオキサンのような 溶媒中において、トリエタノールアミン、炭酸アルカリ や炭酸水素アルカリのようなアルカリの存在下に縮合さ せ、完全エステル化または部分エステル化することによ り製造することができる。また、この一般式(2)で表 わされる化合物は、例えば1-[1-(4-ヒドロキシ フェニル) イソプロピル] -4-[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼンとナフトキノン 1.2ージアジドースルホニルクロリドとをジオキサ ンのような溶媒中において、トリエタノールアミン、炭 酸アルカリや炭酸水素アルカリのようなアルカリの存在 下に縮合させ、完全エステル化または部分エステル化す ることにより製造することができる。なお、前記のナフ トキノン-1, 2-ジアジド-スルホニルクロリドとし ては、ナフトキノンー1、2-ジアジドー4-スルホニ ルクロリドやナフトキノン-1、2-ジアジド-5-ス ルホニルクロリドが好適である。

【0024】本発明の組成物においては、必要に応じ、

本発明の目的をそこなわない範囲で、前記一般式(1) または(2)で表わされる化合物のキノンジアジドスル ホン酸エステルと、これ以外のキノンジアジド基含有化 合物を併用することができる。

【0025】本発明組成物においては、必要に応じ、本発明の目的をそこなわない範囲で、慣用の増感剤、例えば1-[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼンメルカプトオキサゾール、メルカプトベンゾキサゾール、メルカプトオキサゾリン、メルカプトベンゾチアゾール、ベンゾキサゾリン、ベンゾチアゾロン、メルカプトベンゾイミダゾール、ウラゾール、チオラウシル、メルカプトピリミジン、イミダゾロンおよびこれらの誘導体などを併用することができる。

【0026】本発明の組成物においては、(C)成分として、前記のキノンジアジド基含有化合物を一種単独で含有してもよいし、二種以上を含有してもよい。また、この(C)成分は、前記(A)成分のノボラック樹脂100重量部に対し、5~100重量部、好ましくは10~50重量部の範囲で配合するのが望ましい。この配合量が5重量部未満ではパターンに忠実な画像が得られず、転写性が低下する。一方、100重量%を超えるとレジストの感度の低下が著しく好ましくない。

【0027】本発明の組成物は、(A)アルカリ可溶性 ノボラック樹脂、(B)アルカリ可溶性アクリル樹脂お よび感光剤としての(C)キノンジアジド基含有化合物 を適当な溶剤に溶解して、溶液の形で用いるのが好まし い。このような溶剤の例としては、エチレングリコール モノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエ ーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エ チレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリ コールアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジメ チルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテ ル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチ レングリコールジブチルエーテル等のジエチレングリコ ールジアルキルエーテル類、メチルセロソルブアセテー ト、エチルセロソルブアセテート等のエチレングリコー ルアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコー ルモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコー ルモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコー ルモノプロピルエーテルアセテート等のプロピレングリ コールアルキルエーテルアセテート類、アセトン、メチ ルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルアミルケト ンなどのケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化 水素類、ジオキサンのような環式エーテル類および、2 -ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロ ピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオ ン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、オキシ酢酸エチル、 2-ヒドロキシー3-メチルブタン酸メチル、3-メト キシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチ 50 ルアセテート、蟻酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等のエステル類を挙げることができる。これらは一種単独で用いてもよいし、また2種以上混合して用いてもよい。これらの溶剤の使用量は、得られるポジ型ホトレジスト組成物をスピンコート法を用いて20μm以上の膜厚を得るためには固形分濃度が65重量%と超えると組成物の流動性が著しく悪化し、取り扱いが困難な上、スピンコート法では、均一なレジストフィルムが得られにくい。

【0028】本発明の組成物には、塗布性、消泡性、レ ベリング性などを向上させる目的で必要に応じて界面活 性剤を配合することもできる。界面活性剤としては、例 えばBM-1000、BM-1100(BM ケミー社 製)、メガファックF142D、同F172、同F17 3、同F183 (大日本インキ化学工業(株)製)、フ ロラードFC-135、同FC-170C、同FC-4 30、同FC-431(住友スリーエム(株)製)、サ ーフロンS-112、同S-113、同S-131、同 S-141、同S-145(旭硝子(株)製)、SH-28PA、同-190、同-193、SZ-6032、 SF-8428 (東レシリコーン (株) 製) などの名称 で市販されているフッ素系界面活性剤を使用することが できる。これらの界面活性剤の使用量は、(A)アルカ リ可溶性ノボラック樹脂100重量部に対して好ましく は5重量部以下である。

【0029】本発明の組成物には、基板との接着性を向上させるために接着助剤を使用することもできる。使用される接着助剤としては、官能性シランカップリング剤が有効である。ここで、官能性シランカップリング剤とは、カルボキシル基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基などの反応性置換基を有するシランカップリング剤を意味し、具体例としてはトリメトキシシリル安息香酸、 $\gamma-$ メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシラン、ビニルトリメトキシラン、 $\beta-$ (3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどを挙げることができる。その配合量は、(A)アルカリ可溶性ノボラック樹脂100重量部当たり20重量部以下が好ましい。

【0030】また、本発明の組成物には、アルカリ現像液に対する溶解性の微調整を行なうために、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、iso-酪酸、n-吉草酸、iso-吉草酸、安息香酸、けい皮酸などのモノカルボン酸;乳酸、2-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、サリチル酸、m-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシけい皮酸、3-ヒドロキシけい皮酸、4-ヒドロキシけい皮酸、5-ヒドロキシイソフタル酸、シリンギン酸などのヒドロキシモノカルボン酸;シュウ酸、コハク酸、ゲルタル酸、アジピン酸、マ

レイン酸、イタコン酸、ヘキサヒドロフタル酸、フタル 酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,2-シクロヘキ サンジカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカ ルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、シクロペ ンタンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、 1, 2, 5, 8ーナフタレンテトラカルボン酸などの多 価カルボン酸;無水イタコン酸、無水コハク酸、無水シ トラコン酸、無水ドデセニルコハク酸、無水トリカルバ ニル酸、無水マレイン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、 無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水ハイミック酸、 1, 2, 3, 4, -ブタンテトラカルボン酸、シクロペ ンタンテトラカルボン酸二無水物、無水フタル酸、無水 ピロメリット酸、無水トリメリット酸、無水ベンゾフェ ノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビス無水ト リメリテート、グリセリントリス無水トリメリテートな どの酸無水物を添加することもできる。さらに、N-メ チルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N ーメチルホルムアニリド、Nーメチルアセトアミド、 N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリド ン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、 ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロ ン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息 香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 yーブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、 フェニルセロソルブアセテートなどの髙沸点溶媒を添加 することもできる。上記のアルカリ現像液に対する溶解 性の微調整を行なうための化合物の使用量は、用途、塗 布方法に応じて調整することができ、組成物を均一に混 合させることができれば特に限定されるものではない

【0031】さらに、本発明の組成物には必要に応じて 充填材、着色剤、粘度調整剤などを添加することもでき る。充填材としては、シリカ、アルミナ、タルク、ベン トナイト、ジルコニウムシリケート、粉末ガラスなどを 挙げることができる。着色剤としては、アルミナ白、ク レー、炭酸バリウム、硫酸バリウムなどの体質顔料; 亜 鉛華、鉛白、黄鉛、鉛丹、群青、紺青、酸化チタン、ク ロム酸亜鉛、ベンガラ、カーボンブラックなどの無機顔 40 料:ブリリアントカーミン6B、パーマネントレッド6 B、パーマネントレッドR、ベンジジンイエロー、フタ ロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどの有機 顔料;マゼンタ、ローダミンなどの塩基性染料;ダイレ クトスカーレット、ダイレクトオレンジなどの直接染 料;ローセリン、メタニルイエローなどの酸性染料が挙 げられる。また、粘度調整剤としては、ベントナイト、 シリカゲル、アルミニウム粉末などを挙げることができ る。これらの添加剤は、組成物の本質的な特性を損なわ ない範囲、好ましくは、得られる組成物に対して、50 50

が、得られる組成物に対して60重量%以下、好ましく

は40重量%以下である。

重量%以下である。

【0032】本発明の組成物の調製は、充填材、顔料を添加しない場合には、通常の方法で混合、攪拌するだけでよく、充填材、顔料を添加する場合にはディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミルなどの分散機を用い分散、混合させればよい。また、必要に応じて、さらにメッシュ、メンブレンフィルターなどを用いてろ過してもよい。

14

【0033】なお、本発明の組成物は厚膜用として好適であるが、その利用範囲はこれに限定されず、例えば銅、クロム、鉄、ガラス基板等各種基板のエッチング時の保護膜や半導体製造用レジストとしても使用することができる。本発明の組成物をホトレジスト膜とした場合の膜厚は $5\sim100~\mu\,\mathrm{m}$ 、好ましくは $5\sim40~\mu\,\mathrm{m}$ 、さらに好ましくは $20\sim30~\mu\,\mathrm{m}$ である。

【0034】本発明の組成物をレジストフィルムとした バンプの形成は例えば次のようにして行われる。

(1) 塗膜の形成:上述のように調製した組成物の溶液を所定の配線パターンを有する基板上に厚さ $15\mu$ m~ $100\mu$ m、好ましくは $20\sim40\mu$ mで塗布し、加熱により溶媒を除去することによって所望の塗膜を形成する。被処理基板上への塗布方法としては、スピンコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法、アプリケーター法などの方法を採用することができる。本発明の組成物の塗膜のプレベーク条件は、組成物中の各成分の種類、配合割合、塗布膜厚などによって異なるが、通常は $70\sim130$ ℃で、好ましくは $80\sim120$ ℃で、 $2\sim60$ 分間程度である。

(2)放射線照射:得られた塗膜に所定のパターンのマスクを介して、放射線、例えば波長が300~500 nmの紫外線または可視光線を照射することにより、バンプを形成する配線パターン部分のみを露光させる。これらの放射線の線源として、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、アルゴンガスレーザーなどを用いることができる。ここで放射線とは、紫外線、可視光線、遠紫外線、X線、電子線などを意味する。放射線照射量は、組成物中の各成分の種類、配合量、塗膜の膜厚などによって異なるが、例えば超高圧水銀灯使用の場合、100~2000mJ/cm²である。

(3) 現像:放射線照射後の現像方法としては、アルカリ性水溶液を現像液として用いて、不要な部分を溶解、除去し、放射線未照射部分のみ残存させる。現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、nープロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロ

た。該組成物を用いて下記に示す特性評価を行った。結

キシド、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシク ロ[5, 4, 0] - 7 - ウンデセン、1, 5 - ジアザビ シクロ[4,3,0]-5-ノナンなどのアルカリ類の 水溶液を使用することができる。また上記アルカリ類の 水溶液にメタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒 や界面活性剤を適当量添加した水溶液を現像液として使 用することもできる。現像時間は、組成物各成分の種 類、配合割合、組成物の乾燥膜厚によって異なるが、通 常1~30分間であり、また現像の方法は液盛り法、デ ィッピング法、パドル法、スプレー現像法などのいずれ でも良い。現像後は、流水洗浄を30~90秒間行い、 エアーガンなどを用いて風乾させたり、オーブン中で乾 燥させる。

# 【0035】メッキ処理方法はとくに制限されず、従来 から公知の各種メッキ方法を採用することができる。

### [0036]

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により具 体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるも のではない。また、特にことわりの無い限り、部は重量 部、%は重量%を示す。

【0037】<(A)アルカリ可溶性ノボラック樹脂の 合成>

### 合成例1

m-クレゾールとp-クレゾールを重量比60:40の 割合で混合し、これにホルマリンを加え、シュウ酸触媒 を用いて常法により縮合してクレゾールノボラック樹脂 を得た。この樹脂に対して分別処理を施し、低分子領域 をカットして重量平均分子量15000のノボラック樹 脂を得た。この樹脂をノボラック樹脂Aとする。

# <(B)アルカリ可溶性アクリル樹脂の合成> 合成例2

攪拌装置、還流器、温度計、滴下槽のついたフラスコを 窒素置換した後、溶媒としてプロピレングリコールメチ ルエーテルアセテートを200g仕込み、攪拌を始め た。その後、溶剤の温度を80℃まで上昇させた。滴下 槽に重合触媒として2,2'-アゾビスイソブチロニト リル0.5g、2-メトキシエチルアクリレート130 g、ベンジルメタクリレート50.0g、アクリル酸2 0. 0gを仕込み、重合触媒が溶解するまで攪拌した 後、この溶液をフラスコ内に3時間均一滴下し、引き続 40 き80℃で5時間重合を行った。その後、室温まで冷却 し、アクリル樹脂 B 1 を得た。

### 【0038】実施例1

ノボラック樹脂(A)70部、アクリル樹脂(B1)1 5部、前記化学式(1)で表される化合物1モルに対し て1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロ リド2モルを反応させた感光剤(C)15部をプロピレ ングリコールメチルエーテルアセテート150部の溶剤 に溶解した後、孔径1.0μmのメンブレンフィルター を用いてろ過し、ポジ型ホトレジスト組成物を調製し

# 【0039】実施例2

果を表1に示した。

ノボラック樹脂(A)70部、アクリル樹脂(B1)2 0部、前記化学式(1)で表される化合物1モルに対し て1. 2ーナフトキノンジアジドー4ースルホニルクロ リド2モルを反応させた感光剤(C)10部を用いたこ と以外は実施例1と同様の操作によりポジ型ホトレジス ト組成物を調製した。該組成物を用いて下記に示す特性 評価を行った。結果を表1に示した。

16

# 【0040】実施例3

ノボラック樹脂(A)60部、アクリル樹脂(B1)2 0部、前記化学式(1)で表される化合物1モルに対し て1、2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロ リド2モルを反応させた感光剤(C)20部を用いたこ と以外は実施例1と同様の操作によりポジ型ホトレジス ト組成物を調製した。該組成物を用いて下記に示す特性 評価を行った。結果を表1に示した。

### 【0041】実施例4

ノボラック樹脂(A)70部、アクリル樹脂(B1)2 0部、下記式で表される化合物1モルに対して1,2-ナフトキノンジアジドー5-スルホニルクロリド2モル を反応させた感光剤(C)10部を用いたこと以外は実 施例1と同様の操作によりポジ型ホトレジスト組成物を 調製した。該組成物を用いて下記に示す特性評価を行っ た。結果を表1に示した。

# [0042]

30

【化5】 OH HO

# 【0043】比較例1

重合触媒として2、2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.5g、2-メトキシエチルアクリレート50.0g、ベンジルメタクリレート90.0g、2-メタクリ ロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸60.0gを 用いた以外は合成例2と同様の操作によりアクリル樹脂 b1を得た。そしてアクリル樹脂B1の代わりにこのア クリル樹脂 b 1 を用いたこと以外は、実施例 1 を繰り返 した。結果を表2に示す。

# 【0044】比較例2~4

合成例2と同様の操作により、表3に示したように各量

割合を変えてアクリル樹脂 b 2~4を作成した。そしてアクリル樹脂 B 1 の代わりにこのアクリル樹脂 b 2~4を用いたこと以外は、実施例 1 を繰り返した。結果を表2に示す。なお、アクリル樹脂 b 2 は比較例 2、アクリル樹脂 b 3 は比較例 3、アクリル樹脂 b 4 は比較例 4にそれぞれ対応している。

# 【0045】比較例5

アクリル樹脂(B1)を用いないこと以外は実施例1と 同様の操作によりポジ型ホトレジスト組成物を調製し た。該組成物を用いて下記に示す特性評価を行った。結 果を表2に示した。

### 【0046】比較例6

アクリル樹脂(B1)の代わりにポリビニルエチルエーテル15部を用いたこと以外は実施例1と同様の操作によりポジ型ホトレジスト組成物を調製した。該組成物を用いて下記に示す特性評価を行った。結果を表2に示した。

# 【0047】特性の評価方法

### 相溶性

前記各種ポジ型ホトレジスト組成物を室温にて1,2時 間混合、攪拌し、攪拌直後および攪拌後1,2時間経過 後の溶解状態を目視にて観察した。分散状態を下記の評 価基準で判定した。

○:1,2時間攪拌後に組成物が、均一に分散することが目視で確認された。

△:1,2時間攪拌後に組成物が、均一に分散するが長時間静置により相分離した。

×:1,2時間攪拌後に組成物が、均一に分散していない。

# 【0048】塗布性

5インチの金スパッタリングウェーハ上にスピンナーを用いて、前記「相溶性評価」で得られたポジ型ホトレジスト組成物を1000rpmにて25秒間塗布した後、110℃で6分間ホットプレート上で加熱した。形成されたフィルム面を目視で観察し、塗布性を下記の評価基準で判定した。

○:得られた塗膜にムラがなく均一である。

×:得られた塗膜にピンホールやはじき等のムラがある。

# 【0049】現像・解像性

で段階的に変化させて紫外線露光を行った。これを、現像液(商品名 PME Rシリーズ、P-7G、東京応化工業社製)で現像した。この後、流水洗浄し、窒素ブローしてパターン状硬化物を得た。これを顕微鏡で観察し、

解像性を下記の評価基準で判定した。

①:20 μ m角のホールパターンが上記いずれかの露光 量で解像し、残渣が認められない場合。

 $\triangle$ : 20  $\mu$  m角のホールパターンが2000 m J / c m  $^2$ 以上の露光畳で解像し、残渣が認められない場合。

 $\times$ : 20 $\mu$  m角のホールパターンが2000 m J / c m  $^2$ 以上の露光畳でも解像していない、または、残渣が認められた場合。

# 【0050】耐メッキ液性

前記「現像・解像性評価」で得られたパターン状硬化物を有する基板を試験体として、酸素プラズマでアッシング処理後、ノンシアン系亜硫酸金メッキ液に70℃で90分間浸漬し、流水洗浄し、被処理試験体を得た。光学顕微鏡または電子顕微鏡を用いて、被処理試験体上に形成されたバンプとパターン状硬化物の状態を観察し、パターン状硬化物のメッキ液に対する耐性、形成されたパンプの形状、パターン状硬化物のメッキ処理工程に対する耐性を下記の評価基準で判定した。

○:形成されたバンプとパターン状硬化物の状態に特に変化が無く良好。

×:パターン状硬化物にクラックや膨らみや欠けが生じる、またはパターン状硬化物の表面が荒れている。

# 【0051】バンプ形状

前記「耐メッキ性評価」と同様の操作で被処理試験体を 得、形成されたバンプとパターン状硬化物の状態を光学 顕微鏡または電子顕微鏡を用いて観察し、形成されたバ ンプの形状を下記の評価基準で判定した。

○:バンプの形状がパターン状硬化物に依存(追随) し、良好。

×:パンプの形状がパターン状硬化物に依存せず、膨ら みが生じている。

# 【0052】剥離性

前記「現像・解像性評価」で得られたパターン状硬化物を有する基板を試験体として、室温にて攪拌中の剥離液(アセトン)に5分間浸漬した後、流水洗浄してパターン状硬化物を剥離し、目視観察あるいは光学顕微鏡で観

察し下記の基準で評価した。

○:パターン状硬化物の残渣が認められない。

△:パターン状硬化物の残渣が認められたが、加温にて 5分間浸漬した場合、残渣は認められない。

×:パターン状硬化物の残渣が認められた。

[0053]

【表1】

50

20

19

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
相溶性	0	0	0	0
塗布性	0	0	0	0
現像性・解像性	0	0	0	0
耐メッキ液性	0	0	0	0
バンプ形状	0	0	0	0
剥離性	0	0	0	0

[0054]

	_	_	
【表	2	1	

			140	. 4 1		
	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
相溶性	0	×	. 0	0	0	0
塗布性	0		0	0	0	0
現像性・解像性	0	_	×	×	Δ	0
耐メッキ液性	× (クラック)	-	_	_	× (クラック)	. 0
パンプ形状	0		-	_	0	×
剥離性	0	T -	_	_	0	Δ

注) 一は評価不可能を意味する。

[0055]

【表3】

	合成例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
反応温度 (℃)	80	80	80	8 0	8 0
プ <sup>o</sup> ロと <sup>o</sup> レンケ <sup>*</sup> リコール メチルエーテルアセテート	200	200	200	200	200
アゾ・ヒ・スイソフ・チリニトリル	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
2-メトキシエチルアクリレート	130	50	190	190	9 0
	(65)	(25)	(95)	(85)	(45)
メトキシトリエチレング・リコール	_	_	_	28	<del>-</del>
アクリレート	İ .			(14)	
ヘナンシナルメタクリレート	50	90	_	<del>-</del>	_
	(25)	(45)			
アクリル酸	20	_	10	_	
	(10)		(5)		
2-メタクリロイルオキシエチル	_	60	_	2	110
<b>ヘキサヒドロフタル酸</b>	Í	(30)		(1)	(55)
重量平均分子量	250,000	250,000	250,000	250,000	250,000

注) 括弧内の数値は、(B) 成分中の重合性化合物の重量%を意味する。

注) 各成分の量割合の単位: g

# [0056]

【発明の効果】本発明によれば、現像時の基板との密着 性や耐メッキ液性が良好である上に、アルカリ現像液に よる現像性、レジスト未露光部の基板からの剥離性に優 40 供される。 れ、メッキによる生成物の形状が矩形で且つ安定し、メ

ッキ工程に対する耐性に優れる、バンプ形成用材料として好適な厚膜形成に適するポジ型ホトレジスト組成物、ホトレジスト膜およびこれを用いたバンプ形成方法が提供される。

# フロントページの続き

(51) Int.C1.7		識別記号	FI		テーマニ	I-ド(参考)
C O 8 L	61/10		C 0 8 L	61/10		
G O 3 F	7/022	601	G O 3 F	7/022	6 0 1	
	7/40	5 2 1		7/40	5 2 1	
HOlL	21/027		H 0 1 L	21/30	5 O 2 R	

(72)発明者 奥井 俊樹

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(72)発明者 駒野 博司

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

F ターム(参考) 2HO25 AAOO AAO4 AA14 AB15 AB16

ACO1 ADO3 BEO1 CB14 CB29

CB43 CB52 CB55 FA03 FA17

FA43

2HO96 AA00 AA25 AA26 BA10 BA20

EAO2 GAO8 HA27 JAO4

4J002 BG01X BG07X BH02X CC03W

CCO4W CCO5W EQ036 EV246

FD010 FD090 GP03 HA05

4J100 ABO2R ABO3R ACO3R ACO4R

AGO4R AJ01Q AJ02Q AJ08Q

AJ09Q AL03R AL08P AL08Q

ALO8R ALO9P ALO9R AL34R

AL91Q AMO2R AM15R ASO2R

ASO3R BAO5P BAO8P BA16Q

BC43P BC43R BC58P CA04

CA05 FA03 JA38